УДК 553.985:550.4

# К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ИВАНОВСКОГО АСФАЛЬТИТА ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, И.В. Гончаров*, С.В. Носова*

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. г. Томск
E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru
*Томский политехнический университет
E-mail: kveskobb@ngf.tomsk.ru

*Изучен элементный, функциональный и групповой состав асфальтита Ивановского месторождения, а также молекулярный состав углеводородных и гетероатомных компонентов его масел. Полученные результаты позволяют высказать заключение о том, что исходным материалом для формирования залежи асфальтита являлась нефть, генерированная на ранних стадиях катагенеза морскими карбонатами смешанного состава, седиментация которых осуществлялась в анокислительных условиях в зоне сероводородного заражения. Ранний диагенез осадка протекал в сильно восстановительных условиях. Впервые в составе природных битумов идентифицированы амиды насыщенных и ненасыщенных кислот.*

## Введение

В последнее время возрастает интерес к изучению состава, свойств и поиску путей переработки нетрадиционных источников углеводородного сырья [1]. Среди последних большое значение придается природным битумам, в частности, таким их разновидностям, как тяжелые высоковязкие нефти, мальты, асфальты, асфальтиты. Это обусловлено следующими обстоятельствами. Во-первых, твердые и жидко-вязкие природные битумы рассматриваются в качестве самостоятельного объекта изучения и промышленного освоения. Это в свою очередь определяется их громадными геологическими запасами и особенностями элементного, группового и фракционного состава. Во-вторых, большинство тяжелых высоковязких нефтей, мальт, асфальтов и особенно асфальтитов характеризуются высоким, в ряде случаев уникальным содержанием гетероатомов и гетероатомных компонентов, в том числе металлов, то есть являются комплексным органоминеральным сырьем. Однако, именно перечисленные особенности их состава обусловливают трудности переработки природных битумов, особенно асфальтитов, на основе традиционных схем, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности. В третьих, учитывая многообразие процессов образования залежей природных битумов [2], не теряют своей актуальности геохимические аспекты исследования последних, в частности, проблема корреляции залежей природных битумов с залежами нефтей, а также выявление основных путей преобразования нефтей в природные битумы.

Несмотря на относительно редкую встречаемость, несомненный интерес при решении вышеназванных геохимических вопросов представляют жильные месторождения природных битумов, в частности, асфальтитов. В самом деле, вертикальное залегание жилы с выходом ее на поверхность дает возможность проследить закономерности изменения состава природного битума под влиянием процессов биодеградации, физического и химического выветривания. При почти горизонтальном расположении асфальтитовой жилы (пологопадающая залежь) на достаточно больших глубинах, особенно когда условия залегания способствуют изоляции жилы от действия вышеназванных факторов выветривания, возникает возможность более четко установить генетическую природу нефти, служившей исходным материалом для формирования залежей такого типа. Одно из наиболее ярких представителей пологопадающих залежей асфальтита – Ивановское – расположено в Оренбургской области на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции на юго-восточном склоне Русской платформы в пределах Малокинельской системы прогибов [3, 4]. Залежь ивановского асфальтита [3, 4] расположена на глубинах 400...420 м в отложениях верхней перми (гидрохимическая свита, казанский ярус) и представляет собой почти горизонтально расположенное монолитное пластовое тело (жилу) мощностью от 1,4 до 7,2 м. В подошве асфальтит контактирует преимущественно с мощной (54,0...54,5 м) толщей каменной соли и локально – с ангидритами, а в кровле – с пропластками ангидритов и каменной соли. Минеральные примеси практически отсутствуют. Имеются лишь отдельные включения зерен ангидрита размером 3...4 мм. Представленные в [3, 4] данные свидетельствуют о наличии в разрезе Ивановской площади залежей трех видов каустобиолитов: нефти в кунгурском ярусе, газа – в калиновской свите казанского яруса и асфальтита – в гидрохимической свите казанского яруса. Поверхностных проявлений газа, нефти или твердых битумов на территории Ивановской площади не обнаружено.

Для установления источника и условий формирования залежи ивановского асфальтита авторами работ [3, 4] были проведены сравнительные исследования состава самого асфальтита, встречающихся в составе жилы примесей асфальта, а также состава нефтей, которые по мнению авторов могли служить исходным материалом для образования ивановского асфальтита. Был использован комплекс исследований, включающий анализ элементного и группового состава, определение чисел кислотности и омыления, элементного состава узких фракций, спорово-пыльцевой (палинологический) анализ нефтей и битумов, а также изучение состава газа, десорбированного из образцов асфальтита.

Среди возможных вариантов образования залежи в [4] рассматривались три: излияние тяжелой нефти на дно лагуны или озера; заполнение нефтью карстовой полости; тектоническое нарушение (сброс), которое способствовало образованию трещины в месте контакта осадочных пород различного литологического состава, а поступающая в эту трещину под давлением вязкая нефть была в состоянии увеличить объем этой трещины. Авторы [4] на основе детального анализа геологической информации об условиях залегания асфальтита отдали предпочтение последнему варианту.

Среди возможных источников для образования залежи асфальтита назывались нефти нижне- и верхнепермских отложений, залежи которых по мнению авторов [3, 4] в свою очередь являются вторичными и сформированы за счет поступления нефтей из терригенной части нижнего карбона. В то же время среди авторов [3, 4] не было единого мнения о том, подвергались ли эти нефти химическому и/или биохимическому окислению на различных стадиях формирования залежи асфальтита.

Таким образом, представления об источниках и путях образования залежи ивановского асфальтита были высказаны более 40 лет назад и базировались на имеющейся в то время аналитической базе. Поэтому, многие сделанные на этой основе выводы можно расценивать как предварительные, подлежащие уточнению и обоснованию с использованием хотя бы части аналитических средств и знаний, накопленных современной органической геохимией [5–23]. Они позволяют по молекулярному составу углеводородных и гетероатомных соединений объекта сделать вывод об условиях накопления нефтематеринского органического вещества (ОВ), его диа- и катагенетического преобразования, а также литологии нефтематеринских пород [5–23]. Кроме того, по составу нефтей и родственных объектов можно судить о глубине их биодеградации.

Целью настоящей работы является установление генетического и химического типа, уровня термической зрелости и глубины гипергенной преобразованности нефти, послужившей источником для образования залежи ивановского асфальтита.

### Экспериментальная часть

Образец асфальтита отобран в интервале глубин 412,5...419,7 м. Результаты определения элементного, функционального и группового состава ивановского асфальтита были опубликованы нами ранее [24]. В настоящей работе основное внимание было уделено изучению углеводородных и неуглеводородных компонентов масел. Масла были предварительно разделены методом колоночной жидкостной хроматографии на силикагеле АСКГ на две фракции, элюируемые гексаном и смесью гексан – бензол (7:3 по объему). Газожидкостно-хроматографический (ГЖХ)/масс-спектрометрический анализ проводился на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard 6890/5973. ГЖХ-анализ осуществлялся в режиме программированного подъема температуры от 100 до 310 °С со скоростью 3 град/мин и затем выдержки в течении 30 мин при конечной температуре. Для разделения использовалась кварцевая капиллярная колонка HP-1-MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с диметилполисилоксановой фазой. Газ носитель – гелий. Полученные по значению полного ионного тока хроматограммы были обработаны с использованием режима SIM (*Selected ion monitoring*). В большинстве случаев регистрировались полные масс-спектры некоторых хроматографических пиков для более надежной их интерпретации. Перечень идентифицированных в составе двух фракций масел ивановского асфальтита классов соединений и соответствующий набор характеристичных ионов представлен в таблице. На основе полученных данных были рассчитаны широко используемые в геохимической практике параметры состава некоторых классов соединений.

***Таблица.*** *Перечень классов соединений и соответствующий им набор характеристичных ионов*

| Класс соединений | $m/z$ характеристичных ионов |
|---|---|
| Алканы, изопреноиды | 57 |
| Терпаны | 191 |
| Стераны | 217, 218, 231 |
| Нафталины | 128, 141, 156, 170 |
| Фенантрены, антрацены | 178, 192, 206, 220, 234 |
| Алифатические кислоты | 60 |
| Бензотиофены | 134, 147, 161, 175 |
| Дибензотиофены | 184, 198, 212, 226, 240 |
| Карбазолы | 167, 181, 195, 209, 223, 237 |
| Бензокарбазолы | 217, 231, 245, 259 |
| Амиды карбоновых кислот | 72, 59 |

### Результаты и их обсуждение

В нашей предыдущей публикации [24] информация о составе асфальтита ивановского месторождения, также как и в [3, 4], ограничивалась элементным, функциональным и групповым составом. Однако уже эта информация указывала в пользу того, что органическое вещество (ОВ) нефтематеринских пород накапливалось в условиях морской фации, в карбонатах, в восстановительных условиях. Об этом свидетельствовало высокое содержание (мас. %) серы (7,58), азота (1,71), ванадия (0,56), ванадилпорфиринов (0,50), высокое значение отношений V/Ni = 6,22 и V/(V+Ni) = 0,86 [5–7, 11]. Отсутствие сульфидной серы в асфальтите указывает на то, что процессы накопления ОВ и его диагенетического преобразования протекали в карбонатных породах [7].

В пользу высказанных предварительных выводов свидетельствуют и полученные в настоящей работе результаты определения молекулярного состава углеводородных и гетероорганических соединений масел, которые сводятся к следующему:

*Алканы* представлены гомологическим рядом н-алканов от $C_{13}$ до $C_{40}$ с унимодальным молекулярно-массовым распределением и максимумом на $C_{16}$ и изопреноидами от $C_{15}$ до $C_{20}$. Значения параметров, основанных на составе изопреноидов, ($Pr/Ph$=0,47; $K_i$=0,34; $Pr$/н-$C_{17}$=0,21; $Ph$/н-$C_{18}$=0,47) указывают на исходное ОВ морского типа, накапливавшееся в анокислительной обстановке в карбонатах, диагенез которых проходил в резко восстановительных условиях. Карбонатный характер нефтематеринских пород подтверждается и значением параметра CPI ($C_{22}$–$C_{32}$)=0,90.

*Стераны* представлены, главным образом, соединениями $C_{27}$–$C_{29}$ ($C_{27} : C_{28} : C_{29}$ = 18 : 27 : 55), с невысоким содержанием диастеранов (диа/(диа+регулярные)=0,127). Такое низкое относительное содержание диастеранов однозначно указывает на карбонатный характер материнских пород [7, 11, 19]. Наличие в составе масел асфальтита прегнанов $C_{21}$ и $C_{22}$, стеранов $C_{30}$ и 4-метилстеранов состава $C_{29}$ свидетельствует о преимущественно морском типе исходного ОВ [7, 11, 20]. В то же время, повышенная концентрация стеранов состава $C_{29}$ свидетельствует о возможном сносе континентального ОВ (мелководные прибрежно-морские условия).

Состав стеранов в геохимической практике используется не только в качестве одного из критериев литолого-фациальных условий накопления ОВ и типов его исходной биомассы, но и для определения степени катагенной зрелости нефтей и родственных природных объектов. Чаще всего используются коэффициенты созревания, связанные с эпимеризацией хиральных центров С-20, С-14 и С-17 в стеранах состава $C_{29}$. В нашем случае значения соответствующих коэффициентов созревания составляют: $K^1=\alpha\alpha 20S/20R$=0,81; $K^1=\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$=0,45; $K^2=\beta\beta/5\alpha 20R)$=2,23; $K^2=\beta\beta/(\beta\beta+5\alpha 20R)$=0,69; $K^2=\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$=0,55. Такие значения соответствуют катагенно слабозрелым нефтям [7, 10, 21].

*Терпаны* представлены трициклическими терпанами (хейлантанами) от $C_{20}$ до $C_{30}$ с максимумом на $C_{23}$, низким относительным содержанием хейлантанов выше $C_{26}$ и пентациклическими терпанами (гопанами) от $C_{27}$ до $C_{35}$ с максимумом на $C_{29}$ ($C_{27} : C_{29} : C_{30} : C_{31}$ = 10 : 32 : 25 : 33). Соотношение адиантана и гопана равно 1,27. Бисноргопан $C_{28}$ и олеанан отсутствуют. Гомогопановый индекс высокий и равен 0,1. $C_{35}$-гомогопаны преобладают над $C_{34}$ гомологами ($Г_{35}/Г_{34}$=1,382). Все перечисленные особенности состава хейлантанов и гопанов, также как и очень низкое значение параметра $T_s/(T_s+T_m)$=0,105, однозначно указывает на исходное ОВ, отложенное с карбонатами в условиях мелководного моря [7, 11, 21]. Последнее обстоятельство способствовало значительной микробиологической переработке исходного ОВ морского типа. Это подтверждается высоким относительным содержанием хейлантанов [7, 21], а также несвойственным для морского типа ОВ пониженным соотношением стераны/гопаны (явно меньше единицы) [7] и, наконец, наличием в составе тритерпанов 2$\alpha$-метил-17$\alpha$(H),21$\beta$(H)-гопана $C_{31}$, отражающего вклад в исходное ОВ биомассы бактерий [7]. Это первый случай идентификации такого соединения в нефтях и природных битумах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Низкое относительное содержание гаммацерана (соотношение гаммацерана и гопана равно 0,06) исключает гиперсоленую обстановку в бассейне осадконакопления. Параметры состава тритерпанов, характеризующие степень катагенной (термической) зрелости (моретан $C_{30}$/гопан=0,064 и $22S/(22S+22R)$ для гопана $C_{32}$ = 0,6) хотя и приближаются к равновесным значениям, соответствуют слабозрелым нефтям [7, 10, 21]. По составу стеранов и терпанов наблюдается большое сходство масел ивановского асфальтита с пермскими нефтями Татарстана [22].

Среди *нафталинов* преобладают алкилпроизводные. Нафталин<метилнафталины<(диметил+ этилнафталины)<триметилнафталины. У метилнафталинов преобладает 1-метилнафталин ($MNR$=0,57). Среди диметилнафталинов преобладают изомеры $\alpha_1\beta_1$(1,3 и 1,2) и $\alpha_1\beta_2$ (1,6 и 1,7). Максимум содержания приходится на 1,3- и 1,6-изомеры, с преобладанием 1,3-диметилнафталина. Низкие значения основанных на составе нафталинов параметров термической зрелости ($ENR$=0,98; $DNR$=1,64) указывают на невысокий [10] уровень катагенной преобразованности асфальтита.

Хотя интенсивность пика *фенантрена* в масс-хроматограмме трициклических ароматических соединений выше интенсивности любого из пиков алкилфенантренов (от метил- до $C_5$-фенантренов), суммарное содержание каждого из гомологов благодаря наличию нескольких изомеров, выше, чем содержание незамещенного фенантрена. В частности, отношение фенантрена к сумме изомеров метилфенантрена равно 0,46. Среди гомологов фенантрена преобладают $C_2$-производные, в меньшей концентрации содержатся метилфенантрены, которые в свою очередь преобладают над $C_3$–$C_5$ гомологами. Значения метилфенантреновых индексов [7, 10] $MPI$-1=0,81, $MPI$-2=0,91. Отношение 2-метилфенантрена к 1-метилфенантрену равно 1,5. Фенантрен явно преобладает над антраценом. Их соотношение равно 16,7. Перечисленные особенности состава фенантренов подтверждают высказанные нами предположения об асфальтите, как катагенно слабозрелом объекте.

*Бензотиофены* представлены алкилированными гомологами от метилбен-зотиофена ($C_1$-БТ) до $C_{19}$-БТ с максимумом на $C_3$-БТ, образующими несколько изобарно-гомологических серий. Среди *дибензотиофенов* идентифицирован сам дибензотиофен (ДБТ) и его алкилпроизводные от $C_1$- до $C_4$-ДБТ с максимумом распределения на метилдибензотиофене и постепенным снижением содержания в ряду $C_1$-ДБТ–$C_4$-ДБТ. Предложенный в работе [8] фациально-генетический параметр – дибензотиофен/фенантрен равен 2,7. В совокупности со значением параметра $Pr/Ph$ это означает [8], что

материнскими породами являлись морские карбонатные породы смешанного состава, седиментация и диагенез которых осуществлялся в восстановительных условиях в зоне сероводородного заражения. Значения метилдибензотиофеновых индексов [9, 10], а именно, $MDR_1$=0,75; $MDR_{2,3}$=1,02; $MDR_4$=1,31; $MDR$=1,74; $MDR'$=0,64, свидетельствуют о невысокой степени катагенной преобразованности исследуемого объекта.

Среди *карбазолов* явно преобладают алкилпроизводные, причем суммарное содержание метилкарбазолов ниже, чем суммарное содержание диметил- и этилкарбазолов. Максимум содержания приходится на $C_3$-карбазолы, с последующим снижением содержания гомологов от $C_4$ до $C_6$. Среди изомеров метилкарбазола присутствует только 1-метилкарбазол. Для диметилкарбазолов характерно преобладание полностью (1,8) над частично экранированными (1,3; 1,6; 1,7; 1,5; 1,2) изомерами, которые, в свою очередь, доминируют над соединениями с неэкранированным атомом азота (2,7; 2,4; 2,5). Попытка получить масс-хроматограмму бензокарбазолов по их характеристичным молекулярным ионам (см. таблицу) успеха не имела, по-видимому, из-за их исчезающе малого содержания в маслах ивановского асфальтита.

Анализ опубликованных данных [12–17] о содержании и молекулярном составе карбазолов и бензокарбазолов в ОВ потенциально нефтематеринских пород и нефтях свидетельствует о том, что содержание этих соединений сильно зависит от минерального состава материнских пород, а молекулярный состав изменяется в зависимости от фациальной обстановки среды осадконакопления и степени термического преобразования нефтематеринских пород. Причем, среди последних двух факторов определяющее значение имеет то, в какой обстановке осуществлялся седиментогенез исходного ОВ. В анокислительной обстановке доминируют ($C_3$–$C_5$)-карбазолы, причем сам карбазол и его низкомолекулярные гомологи присутствуют в гораздо меньших количествах. Для такой обстановки также характерно крайне низкое относительное содержание бензокарбазолов. При изменении режима аэрации водной толщи от анокисного к гипокисному или нормальноокисному максимум распределения смещается в сторону карбазола или метилкарбазолов. Причем, в этом случае резко возрастает относительное содержание бензокарбазолов.

Представленный анализ литературных данных позволяет нам утверждать, что выявленные нами особенности состава карбазолов асфальтита соответствуют катагенно слабозрелой нефти, генерированной из ОВ пород, седиментация которых проходила в анокислительной обстановке.

*Алифатические кислоты* представлены четырьмя насыщенными соединениями, имеющими четное число атомов в молекуле – лауриновой ($C_{12}$), миристиновой ($C_{14}$), стеариновой ($C_{16}$) и пальмитиновой ($C_{18}$) кислотами с максимумом на $C_{16}$. В подчиненных концентрациях по отношению к их насыщенным аналогам присутствуют мононенасыщенные $C_{16}$:1 и $C_{18}$:1 кислоты. Такой узкий и специфический состав содержащихся в маслах асфальтита кислот однозначно указывает на их связь с кислотами живых организмов [23], причем отсутствие гомологов с нечетным числом атомов углерода может свидетельствовать как о низкой степени катагенной преобразованности изученного нами объекта, так и о вкладе «свежей» биомассы, обусловленным биодеградацией нефти.

В составе масел ивановского асфальтита нами идентифицированы амиды насыщенных ($C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$, $C_{18}$,) кислот с максимумом на $C_{16}$. В гораздо более высокой концентрации присутствует амид мононенасыщенной олеиновой кислоты (9-октадеценамид), который на масс-хроматограмме представлен двумя геометрическими (цис и транс) изомерами или *Z*- и *E*-формами с близким их относительным содержанием. Последнее касается и амида мононенасыщенной кислоты $C_{16}$:1. Однако, его содержание находится на уровне содержания амидов насыщенных кислот. По-видимому, это первый случай идентификации таких соединений в составе нафтидов. В самом деле, ранее сообщалось о наличии алифатических амидов только в продуктах пиролиза горючих сланцев, то есть в сланцевом масле [25, 26]. В нем было идентифицировано два гомологических ряда амидов жирных кислот – неразветвленные алкиламиды и разветвленные 2-метил-алкиламиды с числом атомов углерода от $C_9$ до $C_{28}$ с максимумом на $C_{20}$. В обоих гомологических рядах отчетливо проявлялось преобладание четных гомологов над нечетными. Амиды ненасыщенных кислот не были обнаружены. Таким образом, результаты вышеупомянутых работ [25, 26] подтверждают, что кероген может генерировать линейные и разветвленные алифатические амиды. В этой связи, пока непонятно, почему в нефтях амиды представлены только циклическими насыщенными и ароматическими структурами [27]. Что касается идентифицированных нами амидов насыщенных и ненасыщенных кислот, то они могли, во-первых, освобождаться из структуры керогена II-S типа [9] в относительно мягких условиях его термического преобразования. С другой стороны, достаточно очевидна возможность их образования из продуктов метаболизма в процессе биохимической трансформации нефти, послужившей источником для образования залежи асфальтита, на путях ее миграции или непосредственно в залежи. В любом случае, обнаруженные нами амиды являются продуктом взаимодействия карбоновых кислот с аммиаком. Согласно современным представлениям [28] аммиак является главным продуктом биохимического или химического преобразования белков и аминокислот биомассы, а обнаруженные нами алифатические кислоты являются типичными компонентами в составе липидов биопродуцентов бассейнов осадконакопления.

Полученная методом хромато-масс-спектрометрии информация в совокупности с представленной в нашей более ранней работе [24] информацией об

элементном, функциональном и групповом составе ивановского асфальтита позволяет сделать вывод об условиях накопления и преобразования ОВ нефтематеринских пород и даже об их литологии. По большинству параметров, изложенных в работах [5–23], состав асфальтита соответствует нефти, генерированной на ранних стадиях катагенеза морскими карбонатными породами смешанного состава, седиментация и диагенез которых осуществлялись в восстановительных условиях в зоне сероводородного заражения. Это опровергает вывод [3, 4] о том, что источником для формирования залежи ивановского асфальтита служили нефти терригенной части нижнего карбона. Источником, вероятнее всего, явились нефти перми. В то же время, мы разделяем точку зрения авторов [3] о формировании залежи за счет разрыва пород в месте сочленения каменной соли и ангидритов с последующей интрузией нефти в образовавшуюся трещину. Принципиально важно то, что это была не пропитка пустотного пространства коллектора, а его разрыв. Только этим обстоятельством можно объяснить отсутствие в «теле» асфальтитовой жилы минеральных частиц. Поскольку соль является лучшей из всех известных покрышек, то это способствовало полной изоляции жилы и невозможности рассеивания. Предельно насыщенные солью воды явились причиной того, что залежь не была разрушена активно протекающими на этих глубинах (при низких температурах) процессами биодеградации. В таких условиях основными процессами преобразования нефти были потери лёгких фракций за счёт растворения в воде и, вероятно, химическое окисление. Нельзя исключить и биохимическое окисление за счёт особых групп галофильных бактерий. Возможно, обнаруженные нами в аномальной концентрации амиды ненасыщенных кислот являются продуктами трансформации липидной оболочки бактерий (ненасыщенные кислоты) и белковых структур, или выделившегося из них аммиака.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Нетрадиционные источники углеводородного сырья / Под ред. В.П. Якуцени. – М.: Недра, 1989. – 223 с.
2. Гольдберг И.С. Природные битумы СССР (Закономерности формирования и размещения). – Л.: Недра, 1981. – 195 с.
3. Копрова Н.А., Андреев В.Н., Ведунова Н.К., Кузьминова М.Г., Поляков К.В. Условия образования жильных месторождений асфальтита на территории Куйбышевской и Оренбургской областей. (Труды Куйбышевск. НИИ НП. – Вып. 7). – Куйбышев, 1961. – 123 с.
4. Мжачих К.И. К вопросу о генезисе сернистых асфальтов и асфальтитов Оренбургской области // Геология и разработка нефтяных месторождений. (Труды Гипровостокнефть. – Вып. 2). – М.: Гостоптехиздат, 1959. – С. 178–200.
5. Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassel S.C., Eglinton G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation // Nature. – 1978. – V. 272. – P. 216–222.
6. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
7. Peters K.E., Moldowan J.M. The Biomarkers Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993. – 363 p.
8. Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I.P. The rations of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phitane as indicators of depositional environmental and lithology of petroleum source rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1995. – V. 59. – № 17. – P. 3581–3598.
9. Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Пайзанская И.Л. Геохимия сераорганических соединений и ее роль в прогнозе нефтегазоносности // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. (Обзорная информация). – Москва: ЗАО “Геоинформмарк”, 2000. – Вып. 2. – 50 с.
10. Виноградова Т.Л., Чахмахчев В.А., Агафонова З.А., Якубсон З.В. Углеводородные и гетероатомные соединения – показатели термической зрелости органического вещества пород и нафтидов // Геология нефти и газа. – 2001. – № 6. – С. 49–55.
11. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А., Чахмахчев В.А. Геохимические критерии литолого-фациальных условий накопления органического вещества и типов его исходной биомассы // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2002. – № 5. – С. 46–51.
12. Bakel A.J., Philp R.P. The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – P. 353–367.
13. Glegg H., Wilkes H., Horsfield B. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1997. – V. 61. – № 24. – P. 5335–5345.
14. Glegg H., Wilkes H., Oldenburg T., Santamaria-Orozco D., Horsfield B. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Souda de Campeche, Gulf of Mexico // Org. Geochem. – 1998. – V. 29. – № 1–3. – P. 183–194.
15. Bakr M.M.Y., Wilkes H. The influence of facies and depositional environment on the occurrence and distribution of carbazoles and benzocarbazoles in crude oils: a case study from the Gulf of Suez, Egypt // Org. Geochem. – 2002. – V. 33. – P. 561–580.
16. Li M., Fowler M.G., Obermajer M., Stasiuk L.D., Snowdon L.R. Geochemical characterisation of Middle Devonian oils in NW Alberta, Canada: possible source and maturity effect on pyrrolic nitrogen compounds // Org. Geochem. – 1999. – V. 30. – P. 1039–1057.
17. Silliman J.E., Li M., Yao H., Hwang R. Molecular distributions and geochemical implications of pyrrolic nitrogen compounds in the Permian Phosphoria Formation derived oils of Wyoming // Org. Geochem. – 2002. – V. 33. – P. 527–544.
18. Курбский Г.П. Геохимия нефтей Татарии. – М.: Наука, 1987. – 168 с.
19. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
20. Матвеева И.А., Петров Ал.А. Геохимическое значение стеранов состава $C_{21}$–$C_{22}$ // Геохимия. – 1997. – № 4. – С. 456–461.
21. Петров Ал.А. Геохимическая типизация нефтей // Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 876–891.
22. Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтехимия. – 1994. – Т. 34. – № 6. – С. 483–502.
23. Органическая геохимия. (Пер. с англ.) / Под ред. А.И. Богомолова и Ал.А. Петрова. – Л.: Недра, 1974. – 487 с.
24. Бурван О.В., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Томсон Г.А. Характеристика природного асфальтита и продуктов его экстракционного разделения // Химия нефти и газа: Матер. IV Междунар. конф. – Томск: STT, 2000. – Т. 1. – С. 222–225.

25. Ingram L.L., Ellis Y., Crisp P.T., Cook A.C. Comparative Study of oil shales and shale oils from the Mahogany Zone, Green River Formation (U.S.A.) and Kerosene Creek Seam, Rundle Formation (Australia) // Chemical Geology. – 1983. – V. 38. – P. 185–212.
26. Regtop R.A., Crisp P.T., Ellis J. Chemical characterization of shale oil from Rundle, Queensland // Fuel. – 1982. – V. 61. – № 2. – P. 185–192.
27. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
28. Baxby M., Patience R.L., Bartle K.D. The origin and diagenesis of sedimentary organic nitrogen // Journal of Petroleum Geology. – 1994. – V. 17. – № 2. – P. 211–230.

УДК 624.131.4